Ueber

# die Einwirkung des Oxychlorürs der Schwefelsäure

## auf organische Verbindungen.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der philosophischen Doctorwürde**

in Göttingen

von

**Fr. Lindow**

aus Bandelin.

---

**Greifswald.**

Druck der Königl. Universitäts-Buchdruckerei von F. W. Kunike.

1868.

Unter den Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Schwefelsäure entstehen, beschreibt zuerst im Jahre 1854 A. Williamson*) eine von der Zusammensetzung $SHO_3Cl$, welche er Chlorhydratschwefelsäure nannte. Er giebt an, dass sich neben Phosphoroxychlorid $SHO_3Cl$ Chlorhydratschwefelsäure und $SO_2Cl_2$ Chlorschwefelsäure bilde. Die Verbindung $SHO_3Cl$ liess er auf Chlornatrium und salpetersaures Kalium einwirken und erhielt bei Einwirkung auf Chlornatrium ein Natriumsalz $\left.\begin{matrix}SO_2\\Na\,Cl\end{matrix}\right\}O$ und bei Einwirkung auf salpetersaures Kalium ein Endproduct, welches er, ohne genauere Untersuchungen darüber anzustellen, für $NO_2Cl$ hielt. Ferner bemerkt er, Reilton habe dieselbe Verbindung durch Einleiten von Salzsäure auf Schwefelsäureanhydrid erhalten und Spuren hätten sich durch Einwirkung von Platinschwarz auf ein Gemenge von Chlor und Schwefelsäure gebildet.

Im Jahre 1857 schenkte R. Williamson **)

---

*) London Royal Societys Proceedings. VII. 11.

**) Chem. Soc. Qu. J. X., 97.

demselben Körper seine Aufmerksamkeit. Er bestätigt die Bildung aus Salzsäuregas auf wasserfreier Schwefelsäure und erscheint dieser Körper danach als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und wasserfreier Schwefelsäure: H Cl $S\Theta_3$. Nach Williamson entsteht sie auf die Weise aus dem Schwefelsäurehydrat, dass $H\Theta$, ein Körper, zusammengesetzt wie Wasserstoffsuperoxyd, ausgeschieden und durch Chlor vertreten wird, eine Vertretung, die oft statt hat. Die nach Reilton's Methode gebildete Verbindung soll sich nach Williams Angabe bei längerem Kochen bei 145° zerlegen nach der Gleichung $2\,(S\Theta_3 H\,Cl) = S\Theta_4 H_2 + S\Theta_2\,Cl_2$. Ferner stellte er homologe Verbindungen dar, die an Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradikal enthielten, indem er den Chlorwasserstoff mit Chloraethyl oder Chlormethyl vertauschte

$$\left.\begin{matrix} R \\ S\Theta_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Diese Verbindungen, welche er auch aus wasserfreiem Alkohol und Chlorschwefelsäure erhalten haben will, zeigten eine auffallende Analogie in ihren Eigenschaften mit der Chlorhydratschwefelsäure.

Glaubte man nun die Constitution und allgemeinen Eigenschaften der Chlorhydratschwefelsäure erkannt zu haben, so war die Anwendung, die man von diesem Körper machte, eine sehr beschränkte. Ausser den oben angeführten von R. Williamson

ausgeführten Versuchen findet man nirgend, dass ein Anderer diese Verbindung anderen Körpern gegenüber studirt habe.

Erst im Jahre 1865 versuchte es Ferd. Baumstark, die allgemeine Wirkungskraft des Oxychlorürs der Schwefelsäure festzustellen. Er wählte zu diesem Zwecke, weil fast jeglicher Anhalt an frühere Arbeiten fehlte, die am besten studirten Verbindungen der Aethylreihe:

I. Alkohlol, II. Aether, III. Essigsäure und IV. deren Anhydrid. Die resultirenden Köper sind:

I. Aethylschwefelsäure und Schwefels.-Aethyläther,

II. Schwefelsäure-Aethyläther,

III. Glycollschwefligesäure u. Disulfometholsäure,

IV. die Säure $C_2H_6SO_7$.

Zufolge dieser Reactionen glaubte er das Oxychlorür der Schwefelsäure in nachfolgenden zwei Fällen mit Nutzen anwenden zu können:

I. wenn die Wirkung des Schwefelsäureanhydrids, aber zu einfachen Reactionen gemässigt, gewünscht wird;

II. wenn das Schwefelsäurehydrat nicht anzuwenden ist, weil das während der Reaction sich bildende Wasser das gewünschte Resultat verhindert.

War nun auch durch diese Arbeit die allgemeine Wirkungskraft experimentell ermittelt, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, das Verhalten eines Körpers von so grossem Reactionsvermögen noch andern Verbindungen gegenüber eingehender

zu studiren, zumal über sein Verhalten gegen Körper aus den aromatischen Verbindungen noch Nichts bekannt war. —

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden im hiesigen akademischen Laboratorium ausgeführt, und ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Limpricht und Schwanert, so wie den Herren Doctoren Otto und Baumstark für ihren mir stets so bereitwillig erwiesenen Rath bei meinen Arbeiten hiermit öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zur Darstellung des Oxychlorürs der Schwefelsäure benutzte ich die von A. Williamson angegebene und von Ferd. Baumstark ausführlich beschriebene Methode. Der Tubulus einer Retorte, welche eine bekannte Quantität rauchender Schwefelsäure enthielt, wurde durch einen Kautschukschlauch mit dem das Phosphorsuperchlorid enthaltenden Kolben so in Verbindung gebracht, dass durch allmäliges Neigen des Kolbens die ausreichende Menge Phosphorsuperchlorid nach und nach bequem eingetragen werden konnte, ohne dass man den Salzsäuredämpfen, die in reichlichen Mengen auftraten, ausgesetzt war. In der Schwefelsäure zeigten sich bald zwei deutliche Schichten übereinander, von denen die obere viel dunkler gefärbt war und sich allmälig auf Kosten der unteren vergrösserte. Bildete die obere Schichte etwa $\frac{2}{3}$ des Retorteninhaltes, so wurde mit Eintragen aufgehört, der Kaut-

schukschlauch mit einem Thermometer vertauscht und der gesammte Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen. Was von 140° bis 158° überging, konnte ich unmittelbar zu meinen Versuchen verwenden, da weiter keine Verunreinigungen darin enthalten waren, als geringe Mengen von Phosphorverbindungen. Die Eigenschaften, wie ich sie beobachtet sind genau dieselben, wie sie Ferd. Baumstark*) beschreibt.

Oeliges, schwach gelbliches Liquidum, welches stechend riecht und auf der Haut stark ätzend wirkt, an der Luft weniger raucht, als Nordhäuser Vitriolöl und sich sehr langsam zersetzt, in Wasser untersinkt und damit allmälig Schwefelsäure und Salzsäure bildet, von wenig Wasser dagegen unter Zischen explosionsartig zerlegt wird. A. Williamson führt die Bildung aus Phosphorsuperchlorid und Schwefelsäure auf die allgemeine Wirkung des ersteren auf zweibasische Säuren zurück, ohne eine specielle Gleichung anzugeben. Bei der Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat bilde sich in der ersten Phase Chlorwasserstoff-Schwefelsäure, in der zweiten Chlorschwefelsäure, während es in Phosphoroxychlorid, theilweise in eine über 145° siedende Verbindung und, wenn nicht in grossem Ueberschuss angewendet, theilweise auch in Phosphorsäurehydrat übergeführt werde. Ich kann nun die von Ferd. Baumstark gemachten Beobachtungeu dahin

*) Ann. 140. 78.

bestätigen, dass ich niemals bei wiederholter Darstellung der Verbindung auf gleiche Weise die Bildung von Phosphoroxychlorid bemerkt habe. Beim allmäligen Erwärmen der Retorten entwichen nur Salzsäuredämpfe, die sich in der Vorlage nicht condensirten, beim Siedepunkt des Phosphoroxychlorids ging Nichts über; die eigentliche Destillation begann erst, wenn der Quecksilberfaden bei 140° anlangte. F. Baumstark hält es daher für wahrscheinlich, dass die Beimengungen von dem noch unzersetzt gebliebenen Phosphorsuperchlorid herrühren und nicht, wie Williamson glaubt, von dem Oxychlorid. Demnach wäre auch die Bildungsgleichung, die er für diese Verbindungen angiebt, die richtige:

$$PCl_5 + 4\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = 4\left.\begin{matrix}Cl\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}O + PH_3O_4 + HCl.$$

Der Apparat, mit welchem die nachfolgenden Versuche ausgeführt wurden, ist schon ausführlich von Ferd. Baumstark*) beschrieben.

## I.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Amylen.

Das Amylen wurde nach der von Bauer**) angegebenen Methode dargestellt. 1½ Theile ge-

*) Annalen 140, 78.
**) Journ. 84, 259.

schmolzenes Chlorzink wurden in einem vorher erwärmten eisernen Mörser so fein als möglich gestossen und das Pulver in einem geräumigen Ballon mit 1 Theil durch fractionnirte Destillation gereinigten Amylalkohol übergossen und nach 3 bis 4 Tagen, innerhalb welcher Zeit sich eine grosse Menge von Chlorzink in Alkohol auflöste, die breiige Masse der Destillation unterworfen. Aus diesem Destillat gewinnt man das Amylen, indem man dasselbe vorerst der Destillation im Wasserbade unterwirft und Alles auffängt, was also unter 100° übergeht, welches man mit Chlorcalium schüttelt, dann wieder im Wasserbade destillirt und Alles auffängt, was unter 66° übergeht. Diese Menge versetzt man mit einigen Stücken Natriummetall und destillirt nochmals, wobei man nur das unter 45° übergegangene als Amylen sammelt, welches aber noch mit einer beträchtlichen Menge Amylwasserstoff $C_5H_{12}$ gemengt ist. Da die Siedepunkte von diesen beiden Verbindungen so sehr nahe liegen (Amylwasserstoff siedet bei 30° und Amylen bei 35°), so kann das Amylen nur sehr schwer rein erhalten werden.

Von diesem Amylen wurde so lange zu einem bekannten Volumen Schwefelsäureoxychlorid eingetropft, als noch Einwirkung bemerkbar war. Unter starker Erwärmung, so dass mit Eis und Kochsalz gekühlt werden musste, entwichen reichliche Mengen Salzsäuredämpfe. In der Vorlage, die ebenfalls gut gekühlt wurde, condensirte sich Nichts. Nach beendeter Reaction wurde im Wasserbade

gelinde erwärmt, um die noch vorhandene Salzsäure vollständig zu entfernen. Der Retorteninhalt, bestehend aus einer hellgelben, öligen Flüssigkeit von stark saurer Reaction, wurde allmälig in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben gegossen, wobei sie sich gelinde erwärmte und sich auf der Oberfläche des Wassers ein dunkelbraunes, stark nach Campher riechendes Oel abschied. Die wässrige Lösung wurde mit Kalk neutralisirt. Es schied sich schwefelsaurer Kalk aus und aus der abfiltrirten stark eingedampften Lösung wurde das Salz mit Alkohol gefällt, weil dasselbe selbst aus den concentrirtesten Lösungen nicht krystallisiren wollte. Durch mehrmaliges Fällen gelang es auch, das Salz vollkommen rein und blendend weiss zu bekommen. Eine deutliche Krystallform liess sich selbst mittelst des Mikroskopes nicht erkennen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz erlitt beim nochmaligen Trocknen im Luftbade bei 115° keine Gewichtsabnahme. Die Analysen ergaben:*)

I. Grms. 0,198 Subst.

$$CO_2 = 0{,}1615 = 22{,}24\,\%\ C$$
$$H_2O = 0{,}059 = 3{,}3\,\%\ H$$

II. Grms. 0,187 Subst.

$$SO_4Ba = 0{,}323 = 23{,}68\,\%\ S\ **)$$

---

*) Anmerkung. Alle Elementaranalysen sind durch Verbrennen mit chromsaurem Blei gemacht. Die Metallbestimmungen sind im Tiegel durch Glühen als schwefelsaure Metalle ausgeführt, wo es nicht anders angegeben.

**) Mit chromsaurem Kupfer verbrannt.

III. Grms. 1,505 Subst.

$$SO_4\,Ca = 0{,}0765 = 14{,}9\,\%\ Ca$$

IV. Grms. 0,182 Subst.

$$SO_4\,Ca = 0{,}088 = 14{,}2\,\%\ Ca$$

Dies entspricht genau der Formel:

$$C_5H_8S_2O_6\,Ca.$$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| $C_5 = 60 = 22{,}3\,\%$ | 22, 2 % |
| $H_8 = 8 = 2{,}9\,\%$ | 3, 3 % |
| $S_2 = 64 = 23{,}8\,\%$ | 23,68 % |
| $O_6 = 96 = 35{,}8\,\%$ | |
| $Ca = 40 = 14{,}9\,\%$ | 14, 9 u. 14,2 %. |
| 268 100 | |

Hat sich diese Säure unabhängig von dem oben erwähnten Oel gebildet, dann geht die Bildung nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_5H_{10} + 2SO_2 \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = C_5H_{10}S_2O_6 + 2H\,Cl$$

Aus dem noch übrig behaltenen kleinen Reste des Kalksalzes versuchte ich das Bariumsalz darzustellen; erhielt aber nur eine so geringe Quantität, dass es mir unmöglich war, weitere Untersuchungen damit vorzunehmen.

Das erhaltene dunkelbraune, stark nach Campher riechende Oel, wurde einige Male mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalium entwässert und

schliesslich mit Aether behandelt, in dem es sich leicht löste. Nach dem Abdestilliren und vollständigen Verdunsten des Aethers wurde die eine Hälfte des Oels der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellte sich bald heraus, dass es nicht unzersetzt flüchtig war. Zunächst entwichen die Augen zu Thränen reizende Dämpfe, die aber nicht mehr zu bemerken waren, sobald die Masse zum Sieden kam. Zwischen 120°—130° gingen die ersten Spuren über; das Thermometer stieg allmälig bis 300°, ohne dass ein Ruhepunkt wahrzunehmen war und bei dieser Temperatur trat Verkohlung des Rückstandes ein. Bei den wiederholten Destillationen bemerkte ich stets dieselben Erscheinungen. Die andere Hälfte wurde mit Wasser in ein Rohr eingeschlossen und 24 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war kein Druck wahrzunehmen. In dem Wasser waren Schwefelsäure und Chlor in beträchtlichen Mengen enthalten. Da sich herausstellte, dass sich auch dieser Theil des Oels beim Fractioniren zersetzte und das Resultat der verschiedenen Analysen auf keine bestimmte Verbindung schliessen liess, so lässt sich weder über die Constitution noch über die Bildungsweise dieses Körpers etwas Bestimmtes anführen.

II.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Aethyljodür.

Chemisch reines Jodaethyl wurde auf bekannte Weise bis zur vollendeten Reaction zu Schwefel-

säureoxychlorid gegeben. Die Einwirkung war äusserst stürmisch. Die Retorte füllte sich augenblicklich mit Joddämpfen, welche sich schon theilweise in der Retorte selbst, namentlich aber im Halse derselben condensirten und sich krystallinisch an den Wandungen ansetzten, während in der Vorlage nur einzelne Krystalle vorgefunden wurden. Ausserdem entwichen reichliche Mengen Salzsäuredämpfe. Nach beendeter Reaction bestand der Retorteninhalt aus den schon oben erwähnten Jodkrystallen und einer dunkelroth gefärbten, öligen Flüssigkeit, welche durch Filtriren von den Jodkrystallen getrennt wurde. Einen Theil dieses Oels unterwarf ich der Destillation, was jedoch zu keinem Resultate führte; ausser Salzsäuredämpfen ging Nichts über und bei 120° blähte sich der Rest stets unter Verkohlung auf. Mit Wasser behandelt schied sich ein rothgefärbtes Oel ab, welches nach mehrmaligem Waschen mit natronlaugehaltigem Wasser eine bernsteingelbe Farbe annahm, einen penetranten, rettigartigen Geruch besass, der die Augen thränen machte. Nach sorgfältigem Trocknen über Schwefelsäure ergaben die Analysen:

I. Grms. 0,4155 Subst.

$$\text{C}O_2 = 0{,}247 = 16{,}2\,\%\ \text{C}$$

$$H_2O = 0{,}1645 = 4{,}3\,\%\ \text{H}$$

II. Zur Chlor- und Schwefelsäurebestimmung wurden Grms. 0,272 Subst. mit Wasser in einem Rohre mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Ein Druck fand beim Oeffnen des Rohres nicht statt. Chlor

wurde zuerst mit salpetersaurem Silber ausgefüllt, aus dem Filtrate das überschüssige Silber mit Salzsäure entfernt und die Schwefelsäure mit Chlorbarium abgeschieden.

$$SO_4Ba = 0{,}4295 = 21{,}7\,\%\ S.$$

Da das Chlorsilber eine gelbliche Farbe zeigte, glaubte ich einen Körper unter Händen zu haben, der neben Chlor noch Jod enthalte. Ich brachte eine gewogene Menge des getrockneten Niederschlages in ein Kugelrohr, setzte dasselbe mit einem Chlorentwicklungs-Apparat in Verbindung und erhitzte die Substanz, nachdem alle atmosphärische Luft durch vollkommen trocknes Chlorgas verdrängt war, zum Schmelzen. Nach beendeter Operation ergab sich keine Gewichtsabnahme, welches meine obige Annahme also nicht bestätigte. Mit Wasser erhitzt liefert dieses Oel nicht alles Chlor als Salzsäure, sondern ein Theil tritt als Chloraethyl auf, welches zur Folge hatte, dass ich gegen 6 % Cl zu wenig erhielt. Die Verbrennung mit Kalk ergab:

III. Grms. 0,493 Subst.

$$AgCl = 0{,}47 = 23{,}9\,\%\ Cl.$$

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$C_2H_5SO_3\,Cl.$$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $C_2$ | $= 24 = 16{,}5\,\%$ | 16,2 % |
| $H_5$ | $= 5 = 3{,}5\,\%$ | 4,3 % |
| S | $= 32 = 22{,}1\,\%$ | 21,7 % |
| $O_3$ | $= 48$ | |
| Cl | $= 35{,}5 = 24{,}5\,\%$ | 23,9 % |
| | 144,5 100 | |

Danach würde die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_2H_5J + SO_3HCl = C_2H_5SO_3Cl + HJ.$$

Da sich das Jod krystallinisch ausschied und nicht als Jodwasserstoff entwich, ist wohl anzunehmen, dass sich derselbe unter Abscheidung von Jod mit Schwefelsäureoxychlorür zersetzt.

Brachte man dieses Oel direct mit Wasser in Berührung, so wurde es darin beim längeren Stehen aufgelöst, wahrscheinlich unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure. Anders verhält es sich bei Einwirkung feuchter Luft. Stellte man nämlich in einen dieses Oel enthaltenden Cylinder ein mit Wasser gefülltes Glasröhrchen und verschloss darauf den Cylinder mittelst eines Glasstöpsels möglichst luftdicht, so bemerkte man schon nach einigen Tagen die Bildung zweier Schichten, von denen die untere im steten Zunehmen begriffen war, während die obere abnahm. Nach etwa 4 Wochen war weder eine weitere Zunahme der unteren noch eine Abnahme der oberen Schichte bemerkbar. Die obere Schichte, ein dickflüssiges Oel, wurde abgehoben und über Schwefelsäure getrocknet; die untere enthielt neben Schwefelsäure noch Chlor. Die Analysen des sich gebildeten Oels ergaben:

I. Grms. 0,336 Subst.

$CO_2 = 0,346 = 28,1\,\%\ C$

$H_2O = 0,199 = 6,2\,\%\ H$

II. Grms. 0,425 Subst.

$SO_4Ba = 0,595 = 19,1\,\%\ S.$

Dies entspricht der Formel:

$$C_4H_{10}SO_5.$$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $C_4$ | = 48 = 28,2 % | 28,1 % |
| $H_{10}$ | = 10 = 5,8 % | 6,2 % |
| S | = 32 = 18,8 % | 19,1 % |
| $O_5$ | = 80 | |
| | 170 100 | |

Dieselbe Verbindung $C_2H_5SO_3Cl$ erhielt Ferd. Baumstark*) in grösserer Menge durch anhaltendes Einleiten von Elaylgas in das abgekühlte Schwefelsäureoxychlorür, und durch längeren Einfluss atmospharischer Luft resultirte aus diesem Oel dieselbe Verbindung $C_4H_{10}SO_5$ unter denselben Erscheinungen, wie ich sie oben angegeben bei der Bildung desselben Körpers durch allmälige Einwirkung von Wasserdämpfen. Von Interesse ist noch die von R. Williamson**) 1857 dargestellte Aethylverbindung $S_2(C_4H_5)O_6Cl$ aus wasserfreier Schwefelsäure und Chloraethyl. Er beschreibt dieselbe als eine eigenthümlich stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und sich darin langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure und wahrscheinlich auch Aethylschwefelsäure zersetzt. Um mich zu überzeugen, ob die von Williamson beschriebene Flüssigkeit mit der von Ferd. Baum-

*) Zeitschrift, zehnter Jahrgang, III. Band, 566.
**) Jahresbericht 1857, 440.

stark und mir nach oben angeführten Methoden erhaltenen Verbindung in allen Eigenschaften übereinstimme, brachte ich in einen Cylinder aequivalente Mengen Schwefelsäureanhydrid und Chloraethyl. Letzteres wurde mit der Glasröhre, in welche es eingeschlossen war, in den Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Cylinder gestellt und diese durch Abbrechen der Spitze geöffnet. Nach einigen Stunden bemerkte man, dass beim allmäligen Verdunsten des Chloraethyls das Schwefelsäureanhydrid, das inzwischen theilweise krystallinisch geworden, eine wesentliche Veränderung erlitt. Der Krystallbrei verwandelte sich in eine syrupartige Flüssigkeit, die bis zur vollständigen Verdunstung des Chloraethyls an Volumen zunahm. Auf Zusatz von Wasser schied sich nach beendeter Reaction ein bernsteingelbes Oel ab, welches sich schon durch den characteristischen Geruch als dieselbe Verbindung dokumentirte, die Ferd. Baumstark beschreibt und von mir durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Jodaethyl erhalten wurde.

### III.

### Oxychlorür der Schwefelsäure auf Aceton.

Die Einwirkung auf diese Verbindung ging ebenfalls mit grosser Energie vor sich, weswegen die Apparate gut gekühlt werden mussten. Nach beendeter Reaction und nachdem alle Salzsäure vollständig ausgetrieben, wurde eine Probe des erhal-

tenen Productes, eine braune, ölige Flüssigkeit, der fractionirten Destillation unterworfen. Anfänglich entwichen stechend riechende Dämpfe. Bei 120° kam die Masse zum Sieden, und ohne einen Ruhepunkt zu bemerken, stieg der Quecksilberfaden auf 180°, bei welcher Temperatur der Rest vollständig verkohlte. Dieselben Erscheinungen traten beim nochmaligen Rectificiren des Destillates auf. Die reservirte Menge des Retorteninhaltes wurde mit Wasser behandelt; es schied sich ein braunes, dickflüssiges Oel von fenchelartigem Geruche ab, welches ich trotz den mannigfachen Versuchen nicht rein erhalten konnte, und nach den ausgeführten Analysen liess sich keine bestimmte Formel für diese Verbindung aufstellen. Die wässerige Lösung wurde mit Kalk neutralisirt. Aus der scharf eingedampften Lösung schieden sich harzartige, schwarze Krusten ab, die sich durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle nicht entfärbten. Nun wurde aus der wässerigen Lösung des Salzes unter Zusatz von Weingeist der Kalk mit Schwefelsäure ausgefüllt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei neutralisirt und dieses wieder mit Schwefelwasserstoff ausgeschieden; aber auch durch diese wiederholt vorgenommene Operation war die Säure nicht farblos zu bekommen. An dem Bariumsalz bemerkte ich hernach dieselben Eigenschaften, die ich beim Kalksalze beschrieben. Die Analysen ergaben, was vorauszusehen war, auch hier keine Resultate.

## IV.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Hippursäure.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte und sorgfältig getrocknete Hippursäure brachte ich fein gepulvert in die Retorte und liess so lange Schwefelsäureoxychlorid zu tropfen, als noch Einwirkung statt fand. Obgleich reichliche Mengen Salzsäuredämpfe entwichen, war die Reaction doch minder energisch, so dass nicht gekühlt werden brauchte, was ich bei den vorhergehenden Versuchen niemals versäumen durfte. Der Retorteninhalt bestand nach beendeter Reaction aus einem dunkelbraunen, zähflüssigen Oele, welches sich beim Eintropfen in Wasser zu einer harzähnlichen Masse zusammen ballte. In genügender Menge heissen Wassers löste sich der Harzkuchen ziemlich leicht und beim Erkalten krystallisirten glänzende Blättchen heraus, die eine grosse Aehnlichkeit mit der Benzoesäure zeigten.

Die Schmelzpunktbestimmungen, so wie die anderweitig angestellten Reactionen liessen es ausser Zweifel, dass ich es wirklich mit Benzoesäure zu thun hatte und die Hippursäure in Glycocoll und Benzoesäure zerlegt worden war. In der, von der Harzmasse abfiltrirten wässrigen Flüssigkeit, war das Glycocoll als salzsaures Glycocoll enthalten, aus der es sehr leicht nach bekannter Weise, durch Behandlung mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff in Krystallen erhalten wurde.

## V.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Benzoesäure.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte und vollkommen lufttrockene Benzoesäure, welche aus der Hippursäure durch oben beschriebene Behandlung resultirte, wurde auf bekannte Weise der Einwirkung des Schwefelsäureoxychlorids unterworfen. Die Reaction war weit heftiger, als bei der Hippursäure; die Gasentwickelung so bedeutend, dass der Kork, mittelst dessen das Chlorcaliumrohr angebracht war, aus dem Tubulus der Vorlage herausgeschleudert wurde. Gute Kühlung und das Eintragen des Reagens in kleineren Portionen vermochten die Einwirkung zu mässigen. Die noch zurückgebliebene Salzsäure entfernte ich nach beendeter Reaction auf bekannte Weise. Das erhaltene Product, bestehend aus einer hellgelben, öligen Flüssigkeit von stark saurer Reaction wurde, nachdem dieselbe von der noch beigemengten unzersetzt gebliebenen Benzoesäure durch Behandlung mit Wasser und Schütteln mit Aether gereinigt worden, mit kohlensaurem Blei neutralisirt, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und die noch gelbgefärbte Flüssigkeit zur Krystallisation im Wasserbade eingedampft. Das Salz krystallisirte in atlasglänzenden Nadeln, die sich zu kleinen Sternen vereinigten; leicht löslich in heissem Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether sind, so dass es durch diese aus seinen Lösungen gefällt werden kann.

Die Analysen ergaben:

I. Grms. 0,6845 Subst. über Schwefelsäure getrocknet, verloren im Luftbade bei 160°

$$0{,}055 = 8{,}03\,\% \text{ Krystallwasser.}$$

II. Grms. 0,559 Subst.

$$SO_4Pb\ ^*) = 0{,}4145 = 50{,}7\,\% \text{ Pb.}$$

III. Grms. 0,56 Subst.

$$CO_2 = 0{,}4195 = 20{,}3\,\% \text{ C}$$
$$H_2O = 0{,}0625 = 1{,}2\,\% \text{ H}$$

Dies entspricht der Formel:

$$2(C_7H_4SO_5)Pb_2 + 4H_2O$$

| | berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_7 =$ | 84 | $= 20{,}6\,\%$ | 20,3 % |
| $H_4 =$ | 4 | $= 0{,}98\,\%$ | 1,2 % |
| $S =$ | 32 | | |
| $O_5 =$ | 80 | | |
| $Pb =$ | 207**) | $= 50{,}7\,\%$ | 50,7 % |
| | 407 | 100 | |

Saures sulfobenzoesaures Barium. Aus der wässrigen Lösung des Bleisalzes wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, die eine Hälfte des Filtrats mit kohlensaurem Barium neutralisirt, das Filtrat zu der anderen Hälfte der Säure gethan und im Wasserbade eingedampft. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen.

*) Durch Fällung mit Schwefelsäure.

**) Pb zu 103,5 gerechnet.

Die Eigenschaften der sulfobenzoesauren Salze wurden ganz ebenso gefunden, wie dieselben von Limpricht und Uslar beschrieben werden.

I. Grms. 1,058 Subst. über Schwefelsäure getrocknet, verloren im Luftbade bei 160°

0,098 = 9,1 % Krystallwasser.

II. Grms. 0,241 Subst.

$SO_4Ba$ = 25,8 % Ba.

Die Formel $2(C_7H_5SO_5)Ba + 3H_2O$ verlangt:

| | gefunden: |
|---|---|
| 25,4 % Ba | 25,8 % |
| 9,1 % Krystallwasser | 9,2 % |

Danach würde die Zersetzung nach folgender einfachen Gleichung vor sich gehen:

$$SO_2\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}SO_2\\C_7H_4O\\H_2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + HCl$$

## VI.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Phenylalkohol (Carbolsäure).

Zu einem bestimmten Volumen auf bekannte Weise chemisch rein erhaltener Carbolsäure wurde so lange Schwefelsäureoxychlorid getropft, als noch Einwirkung stattfand. Es waren zur Beendigung der Reaction gleiche Volumen erforderlich. Die Einwirkung war sehr energisch und mussten die Apparate gut gekühlt werden. In dem Wasser, welches zur Absorption der entweichenden Dämpfe

diente, waren Salzsäure und Schwefelsäure nachzuweisen; letztere stammte entschieden vom Schwefelsäureoxychlorür, welches wegen zu heftiger Einwirkung mit verflüchtigt war. Der Retorteninhalt, welcher aus einer karminrothen, zähflüssigen Masse bestand, wurde, nachdem alle Salzsäure durch Erwärmen im Wasserbade und Durchleiten von Kohlensäure entfernt war, langsam in Wasser getropft und die wässerige Lösung mit Kalk neutralisirt. Aus ganz concentrirter Lösung krystallisirte das Salz in kleinen Warzen, welche sich aus sehr kleinen unregelmässig aneinander gelagerten Nadeln gebildet hatten.

Das über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Salz verlor im Luftbade bei 120°

I. Grms. 1,655 Subst.

Krystallwasser $0{,}245 = 14{,}8\,\%$.

II. Grms. 0,5055 Subst.

$CO_2 = 0{,}618 = 33{,}3\,\%$ C

$H_2O = 0{,}1215 = 2{,}6\,\%$ H

III. Grms. 0,3125 Subst. *)

$SO_4Ba = 0{,}356 = 15{,}5\,\%$ S.

IV. Grms. 0,197 Subst.

$SO_4Ca = 0{,}125 = 18{,}6\,\%$ Ca.

V. Grms. 0,109 Subst.

$SO_4Ca = 0{,}07 = 18{,}8\,\%$ Ca.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$C_6H_4SO_4Ca.$$

---

*) Mit Soda und Salpeter geglüht.

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $C_6$ | = 72 = 33,8 % | 33,3 % |
| $H_4$ | = 4 = 1,8 % | 2,6 % |
| S | = 32 = 15,1 % | 15,5 % |
| $O_4$ | = 64 = 31,3 % | |
| Ca | = 40 = 18,4 % | 18,8 % u. 18,6 % |
| | 212 100 | |

Die Formel $C_6H_4SO_4Ca + 2H_2O$ verlangt
14,5 % Krystallwasser, 14,8 % gefunden.

II. Bleisalz. Der Kalk wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Weingeist ausgefällt; die in Freiheit gesetzte Säure, vermengt mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei neutralisirt, die Lösung vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Salz bildet gut ausgeprägte Nadeln, welche sich meist zu Warzen vereinigen; es ist in Wasser leicht löslich, mit Weingeist kann es aus seinen Lösungen ausgeschieden werden.

Im Luftbade bei 120° erlitt das über Schwefelsäure getrocknete Salz folgende Gewichtsabnahme:

I. Grms. 2,0645 Subst.
Krystallwasser = 0,3145 = 12,3 %.

II. Grms. 0,33 Subst.
$CO_2$ = 0,224 = 18,7 % C
$H_2O$ = 0,053 = 1,7 % H.

III. Grms. 0,2485 Subst.*)
$SO_4Pb$ = 0,1985 = 54,5 % Pb.

*) Durch Fällung mit Schwefelsäure.

| | | | gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_6$ | = 72 = | 18,9 % | 18,7 % |
| $H_4$ | = 4 = | 1,1 % | 1.7 % |
| S | = 32 = | 8,4 % | |
| $O_4$ | = 64 = | 16,9 % | - |
| Pb | = 207 = | 54,6 % | 54,5 % |
| | 379 | 100 | |

Dies entspricht der Formel:

$$C_6H_4SO_4Pb + 3H_2O.$$

Die drei Moleküle Krystallwasser verlangen:

12,4 %, 12,3 % gefunden.

III. Bariumsalz. Aus der wässerigen Lösung des Bleisalzes wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat so lange im Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar war, darauf die Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Das Bariumsalz, welches keine deutlichen Krystallformen zeigt, ist durch Umkrystallisiren nur dann rein zu bekommen, wenn man grössere Quantitäten in Arbeit hat; bei geringeren Mengen ist es vortheilhafter, das Salz mit Weingeist zu fällen, weil durch diese Operation zugleich Verluste vermieden werden. An der Luft verwittert das Salz und über Schwefelsäure giebt es das Krystallwasser fast vollständig ab.

I. Grms. 0,181 Subst.

$$SO_4Ba = 0,1355 = 44,02\ \%\ Ba.$$

Die nach dem Kalk und Bleisalz construirte Formel $C_6H_4BaSO_4$ verlangt 44,1 % Ba, gefunden 44,02 % Ba.

Demnach verliefe die Reaction nach folgender einfachen Gleichung:

$$C_6H_6O + SO_3HCl = C_6H_6SO_4 + HCl.$$

Diese Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Städeler*) (dieselbe soll nach seinen Beobachtungen in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehen, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure) ausführlich beschriebenen Phenylschwefelsäure nicht überein. Ob dieselbe zusammenfällt mit der Phenol-Parasulfosäure oder Phenol-Metasulfosäure Kekulé's**) vermag ich nicht zu entscheiden, weil ich auf diese Arbeit erst aufmerksam wurde, nachdem ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand abgeschlossen hatte und daher keine genügenden Vergleiche mit den Angaben Kekulé's und meinen Resultaten anstellen konnte. Eine eingehende Untersuchung dieser Säure zur Ermittlung ihrer Constitution wird gegenwärtig unter specieller Leitung des Herrn Professor Limpricht im hiesigen Laboratorium vorgenommen.

### VIII.

## Oxychlorür der Schwefelsäure auf Anilin.

Das zu dieser Untersuchung dienende Anilin wurde aus dem käuflichen durch fractionirte Destil-

*) Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

**) Zeitschrift für Chemie. III. Band. 7. Heft. 197.

lation gewonnen. Innerhalb 14 Tagen erhielt ich aus einer Quantität von 4 Pfunden etwa 50 Gram von konstantem Siedepunkte. Beim Eintragen von Schwefelsäureoxychlorid entwichen ausser Salzsäure dunkelgefärbte Dämpfe, von denen sich in der Vorlage Nichts condensirte, obgleich dieselbe gut gekühlt wurde. Der Retorteninhalt bestand aus einer purpurrothen, dickflüssigen Substanz, welche nach dem Fortschaffen der Salzsäure mit Kalk neutralisirt wurde. Das Salz krystallisirte aus der eingedampften Lösung ziemlich farblos, nahm aber an der Luft eine rosenrothe Färbung an. Beim wiederholten Umkrystallisiren bemerkte ich theils an den verschiedenen Krystallformen, theils an dem Verhalten gegen die Lösungsmittel, dass ich es mit einem Gemisch von Salzen zu thun hatte. Da ich keine genügende Menge Material besass, gelang mir die Trennung dieser Körper nicht. Da die Einwirkung so energisch war, dass beim jedesmaligen Eintragen des Reagens bedeutende Erwärmung eintrat, so ist wohl — mit Rücksicht auf die allgemeine Wirkungskraft des Oxychlorür der Schwefelsäure, soweit dieselbe bis jetzt bekannt ist — anzunehmen, dass sich die beiden von Bueton und Hofmann*) beschriebenen Verbindungen $C_6H_7NSO_3$ und $C_6H_7NS_2O_6$ gebildet haben

*) Ann. 100. 163.

Durch meinen Fortgang von Greifswald bin ich verhindert, diese Untersuchung zum Abschluss zu bringen, welche wahrscheinlich zur Ermittlung der allgemeinen Wirkungskraft des Schwefelsäureoxychlorids auf organische Verbindungen nicht unwesentlich gewesen wäre.

Greifswald, im November 1867.

**Fr. Lindow.**